

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-190183

(43) 公開日 平成5年(1993)7月30日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M	8/02	E	9062-4K	
	4/86	T		
	8/12	9062-4K		

審査請求 未請求 請求項の数3(全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平4-3883

(22) 出願日 平成4年(1992)1月13日

(71) 出願人 000004064

日本碍子株式会社

愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号

(72) 発明者 川崎 真司

愛知県名古屋市瑞穂区竹田町2丁目15番地

(72) 発明者 吉岡 克己

愛知県名古屋市瑞穂区竹田町3丁目9番地

竹田北社宅43号室

(74) 代理人 弁理士 杉村 暁秀 (外5名)

(54) 【発明の名称】 固体電解質型燃料電池

(57) 【要約】

【目的】 固体電解質型燃料電池において、比較的低コストな方法で、燃料電極の活性化分極、電荷移動抵抗を減らし、単電池の出力を向上させることである。

【構成】 燃料電極と固体電解質と気相とからなる三相界面の一部にマンガンが存在させる。このマンガン元素が、電気化学反応域での反応に関与し、燃料電極の活性化分極を著しく減少させる。三相界面の一部にマンガンが存在させるには、固体電解質のうち燃料電極が設けられる側の面において、この範囲の全金属元素に対するモル比率が1~15 mol %の割合でマンガンを含むさせる。他の態様では、燃料電極中に、全金属元素に対するモル比率が5~50 mol %の割合でマンガンを含むさせる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 固体電解質型燃料電池の燃料電極と固体電解質と気相とからなる三相界面の一部にマンガンが存在していることを特徴とする、固体電解質型燃料電池。

【請求項2】 前記固体電解質のうち少なくとも前記燃料電極が設けられる側の面において、全金属元素に対するモル比率が1～15 mol%の割合でマンガンが含有されている、請求項1記載の固体電解質型燃料電池。

【請求項3】 前記燃料電極中に、全金属元素に対するモル比率が5～50mol%の割合でマンガンが含有されている、請求項1記載の固体電解質型燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、固体電解質型燃料電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】固体電解質型燃料電池(Solid Oxide Fuel Cell: SOFC)においては、燃料電極での分極による電圧損失が大きいので、燃料電極の活性を高めて分極を小さくすることが、SOFCの高出力化のために必要である。このため、最近、燃料電極の活性化が、重要な課題として研究されている。

【0003】現在、燃料電極材料としてニッケル-ジルコニアサーメットが一般的である。この材料は、ニッケルを電子伝導体兼反応触媒とし、ジルコニア固体電解質と熱膨脹率を合わせるためにジルコニアを分散させたものである。これに対し、より高活性な電極材料として、ルテニウムと、イットリア安定化ジルコニアとのサーメットが提案されている(1991年、電気化学秋季大会講演要旨集、2G 27)。また、ジルコニアの代りに PrOx 、 CeO_2 を用いたサーメットも提案されている(1991年、電気化学秋季大会講演要旨集、2G 20)。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかし、ルテニウムは融点が約 2500℃と高く、ルテニウムジルコニアサーメットを製造するのに特殊な方法を必要とし、極めて生産性が悪く、実用性は乏しい。また、プラセオジウム(P_r)、 CeO_2 、ルテニウム共に、非常に高価な希少金属でありコストが高く、大面積の燃料電極を製造する工業生産には向かない。本発明の課題は、比較的低コストな方法で、燃料電極の活性化分極を減らし、SOFC単電池の出力を向上させることである

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、固体電解質型燃料電池の燃料電極と固体電解質と気相とからなる三相界面の一部にマンガンが存在していることを特徴とする、固体電解質型燃料電池に係るものである。

【0006】燃料電極と固体電解質と気相とからなる三相界面の一部にマンガンが存在させるには、二つの態様がある。第一の態様では、固体電解質のうち燃料電極が

設けられる側の面において、全金属元素に対するモル比率が1～15 mol%の割合でマンガンを含む。この態様について、イットリア安定化ジルコニア(YSZ)から固体電解質を形成する場合を例にとって説明する。本態様においては、固体電解質のうち燃料電極が設けられる側の面から離れた場所では、マンガンが含まれていてもよく、含まれていなくともよい。また、YSZを固体電解質材料として用いる場合は、上記した「燃料電極が設けられる面」の十分近傍において、 Y_2O_3 、 ZrO_2 及び Mn 化合物が互いに固溶する。そして、イットリアのモル数とジルコニアのモル数とマンガンのモル数の合計を100としたとき、マンガンのモル数を1～15としなければならないのである。

【0007】固体電解質のうち燃料電極が設けられる側の面の十分近傍において、マンガンが存在させるには、以下の製法例が考えられる。

(a) 例えばイットリア安定化ジルコニアによって、板状又は膜状の固体電解質を形成する。次いで、イットリア安定化ジルコニア粉末と MnOx 粉末とを混合し、スラリーを造り、このスラリーを上記の固体電解質の表面に塗布し、焼成する。

【0008】(b) 例えば、イットリア安定化ジルコニア粉末を成形してグリーンシートを造る。次いで、イットリア安定化ジルコニア粉末と MnOx 粉末とを混合し、スラリーを造り、このスラリーを上記グリーンシートの表面に塗布し、共焼結する。

(c) 例えばイットリア安定化ジルコニア粉末と MnOx 粉末とを混合し、成形してグリーンシートを造り、焼成して板状の固体電解質を作製する。または、例えばイットリア安定化ジルコニア粉末と MnOx 粉末とを混合してスラリーを造り、このスラリーを空気電極の表面に塗布し、焼成して膜状の固体電解質を作製する。

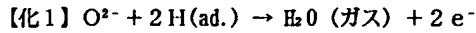
【0009】本発明の第二の態様においては、燃料電極中に、全金属元素に対するモル比率が5～50 mol%の割合でマンガンを含む。このモル比率の算出法は、上記と同じである。このような燃料電極を形成するには、例えば NiO 粉末とイットリア安定化ジルコニア粉末と MnOx 粉末とを混合し、スラリーを造り、このスラリーを固体電解質の表面に塗布し、焼成する方法がある。

【0010】

【作用】本発明者は、燃料電極と固体電解質と気相とからなる三相界面の一部にマンガンが存在させると、燃料電極の活性化分極が著しく小さくなり、SOFC単電池の出力が向上することを見出し、本発明を完成した。しかも、本発明によれば、ルテニウムのような高融点金属を使用しないので、燃料電極を通常の方法で製造できるし、ルテニウム、プラセオジウムといった高コストの希少金属を用いる必要もない。

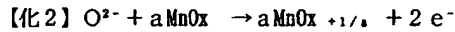
【0011】燃料電極と固体電解質と気相とからなる三相界面は、燃料電極の電気化学反応域である。この領域

にマンガンが存在することにより、活性化分極が小さくなる理由は、必ずしも明らかでない。しかし、以下のよう
に推測する。まず、通常の電気化学的反応式を以下に示す。



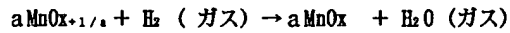
この反応では、金属に解離、吸着された水素と、固体電解質中を拡散してきた酸素イオンとが反応し、電子を放出する。

【0012】これに対し、本発明では、電子伝導性を有する酸化マンガン(MnOx)と、固体電解質中を拡散して
きた酸素イオンとが化合する。



次いで、気相中の水素によって、酸化マンガンが還元される。

【化3】



こうした新たな電気化学的反応系が加わることによって、電極反応の活性が高まっているものと推測される。

【0013】固体電解質にマンガンを含むさせる場合には、マンガンのモル比率を1~15mol%としなければならない。これが1mol%未満であると、燃料電極の活性を向上させる効果がさほど顕著ではない。これが15mol%を超えると、マンガン成分が固体電解質中に固溶しにくくなり、マンガン相が粒界に析出する。これは、固体電解質中の酸素イオン拡散を阻害する。マンガンを含むすべき固体電解質材料としては、アルカリ土類金属元素又は希土類金属元素を含むジルコニアが好適であり、特にイットリアで安定化したジルコニアを用いた場合が、本発明の効果が大きい。

【0014】燃料電極中にマンガンを含むさせる場合には、そのモル比率を5~50mol%とする。この範囲からマンガンの含有比率が外れると、燃料電極の活性向上効果が急激に低下する。

【0015】

*

元素	組 成 例					
Zr(mol%)	85.4	85.2	84.5	81.6	79.0	73.9
Y(mol%)	14.6	14.6	14.5	14.0	13.6	12.7
Mn(mol%)	0.0	0.2	1.0	4.4	7.4	13.4

【0019】以下のようにして作製したハーフセルに対し、室温で加湿した水素を燃料ガスとして流し、酸素を酸化ガスとして流し、1000℃に昇温して発電させた。昇温から4時間後に、交流インピーダンス法によって、燃料電極の電荷移動抵抗を測定し、燃料電極の活性を評価した。ただし、燃料電極での反応は、電荷移動速度で律速されるものと考え、コールコールプロットの円弧の弦をもって電荷移動抵抗とした。この測定結果を図2に示す。図2から解るように、燃料電極3Aと接する固体電

*【実施例】

【実施例1】図1に示すようなハーフセルを作製し、燃料電極活性を測定する実験を行った。まず、8mol%イットリア安定化ジルコニアの円盤状焼結体1を用意した(直径14mm、厚さ1mm)。次いで、イットリア安定化ジルコニア粉末とMn₂O₃粉末とを、表1に示す割合で、自動乳鉢にて2時間混合した。こうして得た原料粉末100重量部に対し、テレピン油400重量部を加え、更に自動乳鉢にて混合し、スクリーン印刷用ペーストを作製した。

【0016】円盤状焼結体1の表面に、このスクリーン印刷用ペーストを直径10mmの円形パターンでスクリーン印刷し、100℃にて2時間乾燥した後、大気中1400℃にて2時間焼成した。これにより、マンガン酸化物を含む固体電解質膜2が形成された。この固体電解質膜2の断面を走査型電子顕微鏡によって観察したところ、固体電解質膜2はほぼ緻密に焼結し、円板状焼結体1とも一体化していた。固体電解質膜2の厚さは約20μmであった。なお、固体電解質膜2内において、マンガンはマンガン酸化物の形で存在している。しかし、マンガンは多種類の酸化数を有しているし、酸素含有量は精密に測定できないので、マンガン元素のモル比率を測定する。

【0017】次いで、固体電解質膜2の表面に白金ペーストを直径6mmの円形パターンでスクリーン印刷し、また円盤状焼結体1の表面に白金ペーストを直径6mmの円形パターンでスクリーン印刷した。更に、円盤状焼結体1の側周面に直径0.3mmの白金線4を巻き付け、白金ペーストを塗布した。ハーフセル全体を大気中1000℃にて1時間焼き付け、燃料電極3A、対極3Bを形成し、かつ参照極としての白金線4を固定した。

【0018】

【表1】

解質膜2中にマンガン酸化物が存在すると、電荷移動抵抗が著しく下がり、電極反応の活性が上がっている。特にマンガン含有量が1mol%以上、更には5mol%以上で、電荷移動抵抗の減少が著しい。

【0020】(実施例2)図3に示すようなハーフセルを作製し、燃料電極の活性を測定した。まず、実施例1に示したものと同一、8mol%イットリア安定化ジルコニアからなる円盤状焼結体1を用意した(直径14mm、厚さ1mm)。また、燃料電極材料として、8mol%イッ

トリア安定化ジルコニア粉末、 Mn_2O_3 粉末、 NiO 粉末を用意した。これらの粉末を表2に示した組成で調合し、自動乳鉢にて2時間混合した。こうして得た混合粉末をアルミナ製るつばに入れ、大気中1100℃にて10時間仮焼した。

【0021】仮焼後の原料を自動乳鉢に入れて2時間粉砕し、こうして得た原料粉末100重量部に対し、テレピン油を350重量部と、有機バインダーとしてのエチルセルロースを2重量部とを加え、乳鉢内で混合し、スクリーン印刷用ペーストを作製した。

【0022】固体電解質である8mol%イットリア安定化ジルコニアからなる円盤状焼結体1の表面に、各組成*

*のスクリーン印刷ペーストを直径6mmの円形パターンにスクリーン印刷し、100℃にて2時間乾燥し、大気中1350℃にて2時間焼成し、燃料電極膜5を形成した。次いで、円盤状焼結体1のもう一方の表面に白金ペーストを直径6mmの円形パターンでスクリーン印刷した。更に、円盤状焼結体1の側周面に直径0.3mmの白金線4を巻き付け、白金ペーストを塗布した。ハーフセル全体を大気中1000℃にて1時間焼き付け、対極3Bを形成し、かつ参照極としての白金線4を固定した。

10 【0023】

【表2】

元素	組 成 例						
Zr(mol%)	15.1	14.3	13.6	12.1	7.6	6.8	6.0
Y(mol%)	2.6	2.5	2.3	2.1	1.3	1.2	1.0
Ni(mol%)	82.3	78.2	74.1	65.8	41.1	37.0	33.0
Mn(mol%)	0.0	5.0	10.0	20.0	50.0	55.0	60.0

【0024】以上のように作製したハーフセルを、実施例1と同様にして発電させ、かつ交流インピーダンス法によって、実施例1と同様にして燃料電極の電荷移動抵抗を測定し、燃料電極の活性を評価した。この測定効果を図4のグラフに示す。

【0025】図4の結果から、燃料電極内にマンガンを存在させることによって、電極反応活性が著しく減少していることが解る。また全金属元素に対するマンガンのモル比率を5~50mol%とすると、電荷移動抵抗が特に下がることが解る。このモル比率は、10~30mol%とすると、一層好ましい。なお、図4において、マンガン含有量が0%のときの電荷移動抵抗の大きさを100%に換算したとき、線Aが50%の水準を示し、線Bが25%の水準を示す。また、実施例1、2の実験結果を総合すれば、マンガン酸化物は、電極反応が起る、燃料電極と固体電解質と気相との三相界面で作用していることが解る。

【0026】

【発明の効果】以上述べたように、本発明によれば、燃料電極と固体電解質と気相とからなる三相界面の一部にマンガンを存在させているので、このマンガンが電極反

応に参与し、燃料電極の活性分極が著しく小さくなり、SOFC単電池の出力が向上する。しかも、マンガンはルテニウムのような高融点金属ではないので、燃料電極製造上の困難はないし、コストも低い。従って、本発明は、産業上極めて有益である。

【図面の簡単な説明】

【図1】燃料電極の電荷移動抵抗を測定するのに用いたハーフセルの正面図である。

【図2】固体電解質膜2中のマンガン含有量と電荷移動抵抗との関係を示すグラフである。

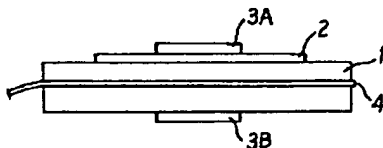
【図3】燃料電極の電荷移動抵抗を測定するのに用いたハーフセルの正面図である。

【図4】燃料電極膜5中のマンガン含有量と電荷移動抵抗との関係を示すグラフである。

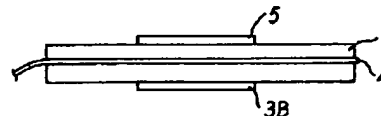
【符号の説明】

- 1 8mol%イットリア安定化ジルコニアからなる円盤状焼結体
- 2 マンガン酸化物を含む固体電解質膜
- 3A、5 燃料電極膜
- 3B 対極
- 4 参照極としての白金線

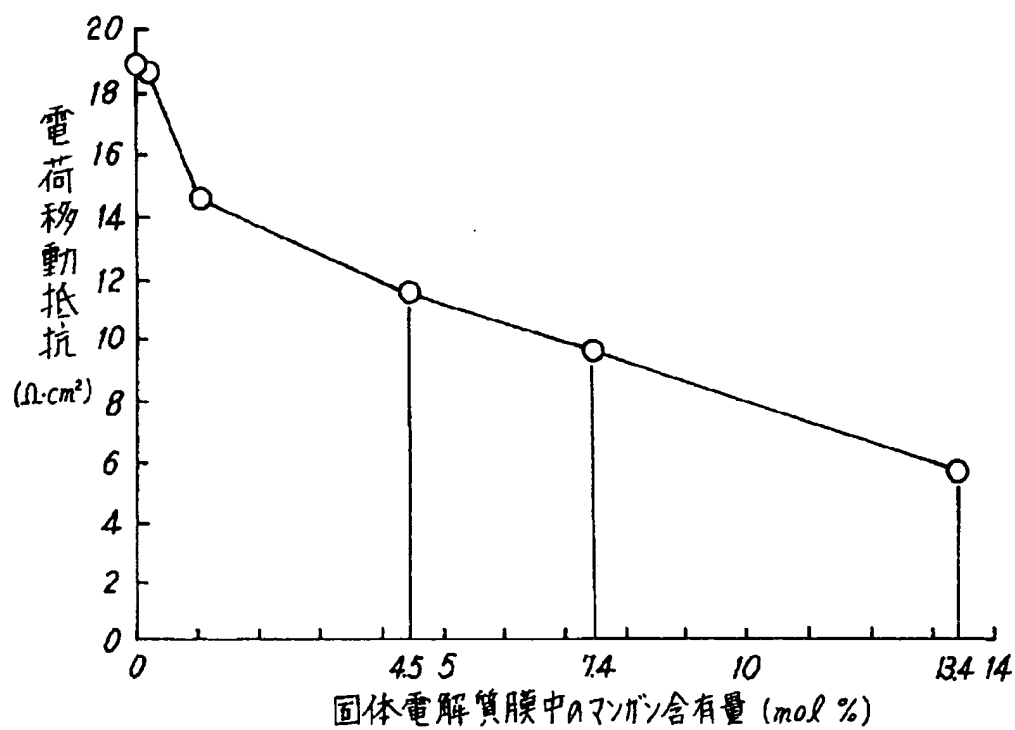
【図1】



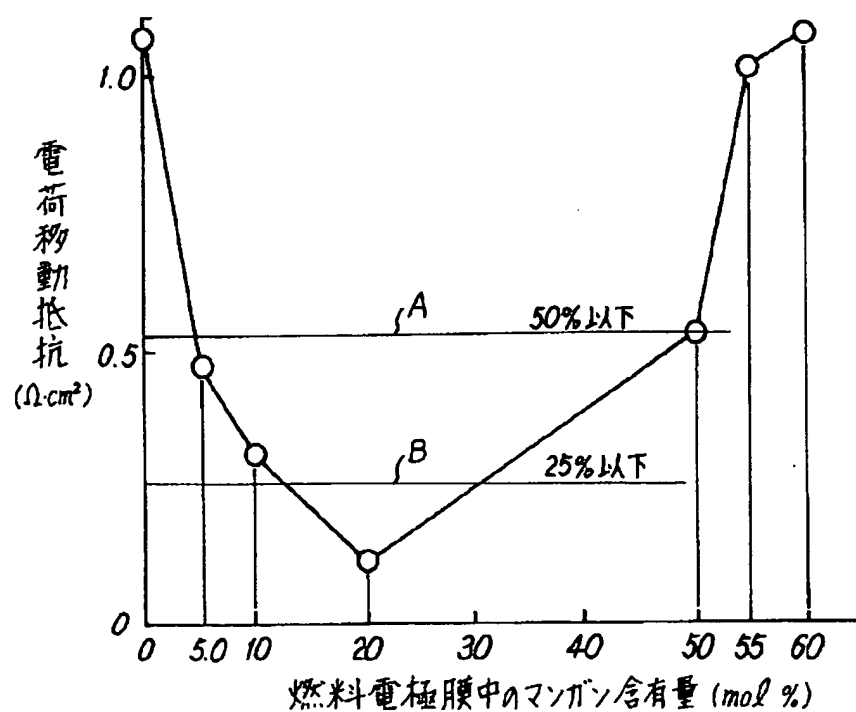
【図3】



【図2】



【図4】



(this not a record)

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-190183

(43)Date of publication of application : 30.07.1993

(51)Int.Cl.

H01M 8/02

H01M 4/86

H01M 8/12

(21)Application number : 04-003883

(71)Applicant : NGK INSULATORS LTD

(22)Date of filing : 13.01.1992

(72)Inventor : KAWASAKI SHINJI
YOSHIOKA KATSUMI

(54) SOLID ELECTROLYTE TYPE FUEL CELL

(57)Abstract:

PURPOSE: To suppress the activation polarization of a fuel electrode in a solid electrolyte type fuel cell and the electric charge transfer resistance, and to improve the output of a single cell by a relatively inexpensive method.

CONSTITUTION: Manganese is allowed to exist at a part of a three-phase interface consisting of a fuel electrode, solid electrolyte, and a gas phase. The Mn element acts in the reaction in an electrochemical reaction region, and drastically reduces the activation polarization of the fuel electrode. In order to allow Mn to exist in a part of the three-phase interface, Mn is contained in a molar ratio of 1-15mol% for all the metallic elements in this range, on the surface of the side where the fuel electrode is installed among the solid electrolyte. In other cases, Mn is contained in a molar ratio of 5-50mol% for all the metallic elements in the fuel electrode.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-190183

(43)公開日 平成5年(1993)7月30日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M	8/02	E	9062-4K	
	4/86	T		
	8/12	9062-4K		

審査請求 未請求 請求項の数3(全 5 頁)

(21)出願番号 特願平4-3883

(22)出願日 平成4年(1992)1月13日

(71)出願人 000004064

日本碍子株式会社

愛知県名古屋市長久区須田町2番56号

(72)発明者 川崎 真司

愛知県名古屋市長久区竹田町2丁目15番地

(72)発明者 吉岡 克己

愛知県名古屋市長久区竹田町3丁目9番地

竹田北社宅43号室

(74)代理人 弁理士 杉村 暁秀 (外5名)

(54)【発明の名称】 固体電解質型燃料電池

(57)【要約】

【目的】 固体電解質型燃料電池において、比較的低コストな方法で、燃料電極の活性化分極、電荷移動抵抗を減らし、単電池の出力を向上させることである。

【構成】 燃料電極と固体電解質と気相とからなる三相界面の一部にマンガンが存在させる。このマンガン元素が、電気化学反応域での反応に関与し、燃料電極の活性化分極を著しく減少させる。三相界面の一部にマンガンが存在させるには、固体電解質のうち燃料電極が設けられる側の面において、この範囲の全金属元素に対するモル比率が1～15 mol %の割合でマンガンを含むさせる。他の態様では、燃料電極中に、全金属元素に対するモル比率が5～50 mol %の割合でマンガンを含むさせる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 固体電解質型燃料電池の燃料電極と固体電解質と気相とからなる三相界面の一部にマンガンを存在していることを特徴とする、固体電解質型燃料電池。

【請求項2】 前記固体電解質のうち少なくとも前記燃料電極が設けられる側の面において、全金属元素に対するモル比率が1～15 mol%の割合でマンガンを含有されている、請求項1記載の固体電解質型燃料電池。

【請求項3】 前記燃料電極中に、全金属元素に対するモル比率が5～50mol %の割合でマンガンを含有されている、請求項1記載の固体電解質型燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、固体電解質型燃料電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】固体電解質型燃料電池(Solid Oxide Fuel Cell: SOFC)においては、燃料電極での分極による電圧損失が大きいため、燃料電極の活性を高めて分極を小さくすることが、SOFCの高出力化のために必要である。このため、最近、燃料電極の活性化が、重要な課題として研究されている。

【0003】現在、燃料電極材料としてニッケル-ジルコニアサーメットが一般的である。この材料は、ニッケルを電子伝導体兼反応触媒とし、ジルコニア固体電解質と熱膨張率を合わせるためにジルコニアを分散させたものである。これに対し、より高活性な電極材料として、ルテニウムと、イットリア安定化ジルコニアとのサーメットが提案されている(1991年、電気化学秋季大会講演要旨集、26 27)。また、ジルコニアの代りに PrOx、CeO₂を用いたサーメットも提案されている(1991年、電気化学秋季大会講演要旨集、26 20)。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかし、ルテニウムは融点が約 2500℃と高く、ルテニウムジルコニアサーメットを製造するのに特殊な方法を必要とし、極めて生産性が悪く、実用性は乏しい。また、プラセオジウム(Pr)、CeO₂、ルテニウム共に、非常に高価な希少金属でありコストが高く、大面積の燃料電極を製造する工業生産には向かない。本発明の課題は、比較的低コストな方法で、燃料電極の活性化分極を減らし、SOFC単電池の出力を向上させることである

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、固体電解質型燃料電池の燃料電極と固体電解質と気相とからなる三相界面の一部にマンガンを存在していることを特徴とする、固体電解質型燃料電池に係るものである。

【0006】燃料電極と固体電解質と気相とからなる三相界面の一部にマンガンを存在させるには、二つの態様がある。第一の態様では、固体電解質のうち燃料電極が

設けられる側の面において、全金属元素に対するモル比率が1～15 mol%の割合でマンガンを含有させる。この態様について、イットリア安定化ジルコニア(YSZ)から固体電解質を形成する場合を例にとって説明する。本態様においては、固体電解質のうち燃料電極が設けられる側の面から離れた場所では、マンガンを含まれていてもよく、含まれていなくともよい。また、YSZを固体電解質材料として用いる場合は、上記した「燃料電極が設けられる面」の十分近傍において、Y₂O₃、ZrO₂及び Mn 化合物が互いに固溶する。そして、イットリアのモル数とジルコニアのモル数とマンガンのモル数の合計を100としたとき、マンガンのモル数を1～15としなければならないのである。

【0007】固体電解質のうち燃料電極が設けられる側の面の十分近傍において、マンガンを存在させるには、以下の製法例が考えられる。

(a) 例えばイットリア安定化ジルコニアによって、板状又は膜状の固体電解質を形成する。次いで、イットリア安定化ジルコニア粉末と MnOx 粉末とを混合し、スラリーを造り、このスラリーを上記の固体電解質の表面に塗布し、焼成する。

【0008】(b) 例えば、イットリア安定化ジルコニア粉末を成形してグリーンシートを造る。次いで、イットリア安定化ジルコニア粉末と MnOx 粉末とを混合し、スラリーを造り、このスラリーを上記グリーンシートの表面に塗布し、共焼結する。

(c) 例えばイットリア安定化ジルコニア粉末と MnOx 粉末とを混合し、成形してグリーンシートを造り、焼成して板状の固体電解質を作製する。または、例えばイットリア安定化ジルコニア粉末と MnOx 粉末とを混合してスラリーを造り、このスラリーを空気電極の表面に塗布し、焼成して膜状の固体電解質を作製する。

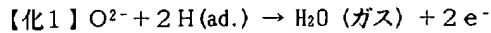
【0009】本発明の第二の態様においては、燃料電極中に、全金属元素に対するモル比率が5～50 mol%の割合でマンガンを含有させる。このモル比率の算出法は、上記と同じである。このような燃料電極を形成するには、例えば NiO粉末とイットリア安定化ジルコニア粉末と MnOx 粉末とを混合し、スラリーを造り、このスラリーを固体電解質の表面に塗布し、焼成する方法がある。

【0010】

【作用】本発明者は、燃料電極と固体電解質と気相とからなる三相界面の一部にマンガンを存在させると、燃料電極の活性化分極が著しく小さくなり、SOFC単電池の出力が向上することを見出し、本発明を完成した。しかも、本発明によれば、ルテニウムのような高融点金属を使用しないので、燃料電極を通常の方法で製造できるし、ルテニウム、プラセオジウムといった高コストの希少金属を用いる必要もない。

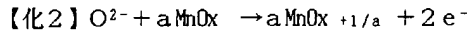
【0011】燃料電極と固体電解質と気相とからなる三相界面は、燃料電極の電気化学反応域である。この領域

にマンガンが存在することにより、活性化分極が小さくなる理由は、必ずしも明らかでない。しかし、以下のように推測する。まず、通常の電気化学的反応式を以下に示す。



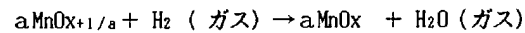
この反応では、金属に解離、吸着された水素と、固体電解質中を拡散してきた酸素イオンとが反応し、電子を放出する。

【0012】これに対し、本発明では、電子伝導性を有する酸化マンガン(MnOx)と、固体電解質中を拡散してきた酸素イオンとが化合する。



次いで、気相中の水素によって、酸化マンガンが還元される。

【化3】



こうした新たな電気化学的反応系が加わることによって、電極反応の活性が高まっているものと推測される。

【0013】固体電解質にマンガンを含むさせる場合には、マンガンのモル比率を1~15mol%としなければならない。これが1mol%未満であると、燃料電極の活性を向上させる効果がさほど顕著ではない。これが15mol%を超えると、マンガン成分が固体電解質中に固溶しにくくなり、マンガン相が粒界に析出する。これは、固体電解質中の酸素イオン拡散を阻害する。マンガンを含むさせるべき固体電解質材料としては、アルカリ土類金属元素又は希土類金属元素を含むジルコニアが好適であり、特にイットリアで安定化したジルコニアを用いた場合が、本発明の効果が大きい。

【0014】燃料電極中にマンガンを含むさせる場合には、そのモル比率を5~50mol%とする。この範囲からマンガンの含有比率が外れると、燃料電極の活性向上効果が急激に低下する。

【0015】

*

元素	組 成 例					
Zr(mol%)	85.4	85.2	84.5	81.6	79.0	73.9
Y(mol%)	14.6	14.6	14.5	14.0	13.6	12.7
Mn(mol%)	0.0	0.2	1.0	4.4	7.4	13.4

【0019】以下のようにして作製したハーフセルに対し、室温で加湿した水素を燃料ガスとして流し、酸素を酸化ガスとして流し、1000℃に昇温して発電させた。昇温から4時間後に、交流インピーダンス法によって、燃料電極の電荷移動抵抗を測定し、燃料電極の活性を評価した。ただし、燃料電極での反応は、電荷移動速度で律速されるものと考え、コールコールプロットの円弧の弦をもって電荷移動抵抗とした。この測定結果を図2に示す。図2から解るように、燃料電極3Aと接する固体電

*【実施例】

(実施例1) 図1に示すようなハーフセルを作製し、燃料電極活性を測定する実験を行った。まず、8mol%イットリア安定化ジルコニアの円盤状焼結体1を用意した(直径14mm、厚さ1mm)。次いで、イットリア安定化ジルコニア粉末とMn₂O₃粉末とを、表1に示す割合で、自動乳鉢にて2時間混合した。こうして得た原料粉末100重量部に対し、テレピン油400重量部を加え、更に自動乳鉢にて混合し、スクリーン印刷用ペーストを作製した。

【0016】円盤状焼結体1の表面に、このスクリーン印刷用ペーストを直径10mmの円形パターンでスクリーン印刷し、100℃にて2時間乾燥した後、大気中1400℃にて2時間焼成した。これにより、マンガン酸化物を含む固体電解質膜2が形成された。この固体電解質膜2の断面を走査型電子顕微鏡によって観察したところ、固体電解質膜2はほぼ緻密に焼結し、円板状焼結体1とも一体化していた。固体電解質膜2の厚さは約20μmであった。なお、固体電解質膜2内において、マンガンはマンガン酸化物の形で存在している。しかし、マンガンは多種類の酸化数を有しているし、酸素含有量は精密に測定できないので、マンガン元素のモル比率を測定する。

【0017】次いで、固体電解質膜2の表面に白金ペーストを直径6mmの円形パターンでスクリーン印刷し、また円盤状焼結体1の表面に白金ペーストを直径6mmの円形パターンでスクリーン印刷した。更に、円盤状焼結体1の側周面に直径0.3mmの白金線4を巻き付け、白金ペーストを塗布した。ハーフセル全体を大気中1000℃にて1時間焼き付け、燃料電極3A、対極3Bを形成し、かつ参照極としての白金線4を固定した。

【0018】

【表1】

※電解質膜2中にマンガン酸化物が存在すると、電荷移動抵抗が著しく下がり、電極反応の活性が上がっている。特にマンガン含有量が1mol%以上、更には5mol%以上で、電荷移動抵抗の減少が著しい。

【0020】(実施例2) 図3に示すようなハーフセルを作製し、燃料電極の活性を測定した。まず、実施例1に示したものと同一、8mol%イットリア安定化ジルコニアからなる円盤状焼結体1を用意した(直径14mm、厚さ1mm)。また、燃料電極材料として、8mol%イッ

トリア安定化ジルコニア粉末、 Mn_3O_4 粉末、 NiO 粉末を用意した。これらの粉末を表2に示した組成で調合し、自動乳鉢にて2時間混合した。こうして得た混合粉末をアルミナ製のつばに入れ、大気中1100℃にて10時間仮焼した。

【0021】仮焼後の原料を自動乳鉢に入れて2時間粉砕し、こうして得た原料粉末100重量部に対し、テレピン油を350重量部と、有機バインダーとしてのエチルセルロースを2重量部とを加え、乳鉢内で混合し、スクリーン印刷用ペーストを作製した。

【0022】固体電解質である8mol%イットリア安定化ジルコニアからなる円盤状焼結体1の表面に、各組成*

10 【0023】

【表2】

元素	組 成 例						
Zr(mol%)	15.1	14.3	13.6	12.1	7.6	6.8	6.0
Y (mol%)	2.6	2.5	2.3	2.1	1.3	1.2	1.0
Ni(mol%)	82.3	78.2	74.1	65.8	41.1	37.0	33.0
Mn(mol%)	0.0	5.0	10.0	20.0	50.0	55.0	60.0

【0024】以上のように作製したハーフセルを、実施例1と同様にして発電させ、かつ交流インピーダンス法によって、実施例1と同様にして燃料電極の電荷移動抵抗を測定し、燃料電極の活性を評価した。この測定効果を図4のグラフに示す。

【0025】図4の結果から、燃料電極内にマンガンを酸化物を存在させることによって、電極反応活性が著しく減少していることが解る。また全金属元素に対するマンガンのモル比率を5～50mol%とすると、電荷移動抵抗が特に下がることが解る。このモル比率は、10～30mol%とすると、一層好ましい。なお、図4において、マンガン含有量が0%のときの電荷移動抵抗の大きさを100%に換算したとき、線Aが50%の水準を示し、線Bが25%の水準を示す。また、実施例1、2の実験結果を総合すれば、マンガン酸化物は、電極反応が起る、燃料電極と固体電解質と気相との三相界面で作用していることが解る。

【0026】

【発明の効果】以上述べたように、本発明によれば、燃料電極と固体電解質と気相とからなる三相界面の一部に 40 マンガンを存在させているので、このマンガンが電極反※

*のスクリーン印刷ペーストを直径6mmの円形パターンにスクリーン印刷し、100℃にて2時間乾燥し、大気中1350℃にて2時間焼成し、燃料電極膜5を形成した。次いで、円盤状焼結体1のもう一方の表面に白金ペーストを直径6mmの円形パターンでスクリーン印刷した。更に、円盤状焼結体1の側周面に直径0.3mmの白金線4を巻き付け、白金ペーストを塗布した。ハーフセル全体を大気中1000℃にて1時間焼き付け、対極3Bを形成し、かつ参照極としての白金線4を固定した。

※応に関与し、燃料電極の活性分極が著しく小さくなり、SOFC単電池の出力が向上する。しかも、マンガンはルテニウムのような高融点金属ではないので、燃料電極製造上の困難はないし、コストも低い。従って、本発明は、産業上極めて有益である。

【図面の簡単な説明】

【図1】燃料電極の電荷移動抵抗を測定するのに用いたハーフセルの正面図である。

【図2】固体電解質膜2中のマンガン含有量と電荷移動抵抗との関係を示すグラフである。

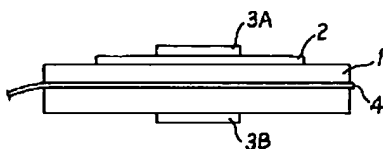
【図3】燃料電極の電荷移動抵抗を測定するのに用いたハーフセルの正面図である。

【図4】燃料電極膜5中のマンガン含有量と電荷移動抵抗との関係を示すグラフである。

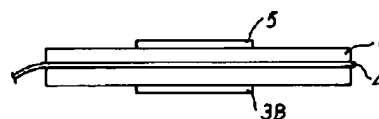
【符号の説明】

- 1 8mol%イットリア安定化ジルコニアからなる円盤状焼結体
- 2 マンガン酸化物を含む固体電解質膜
- 3A、5 燃料電極膜
- 3B 対極
- 4 参照極としての白金線

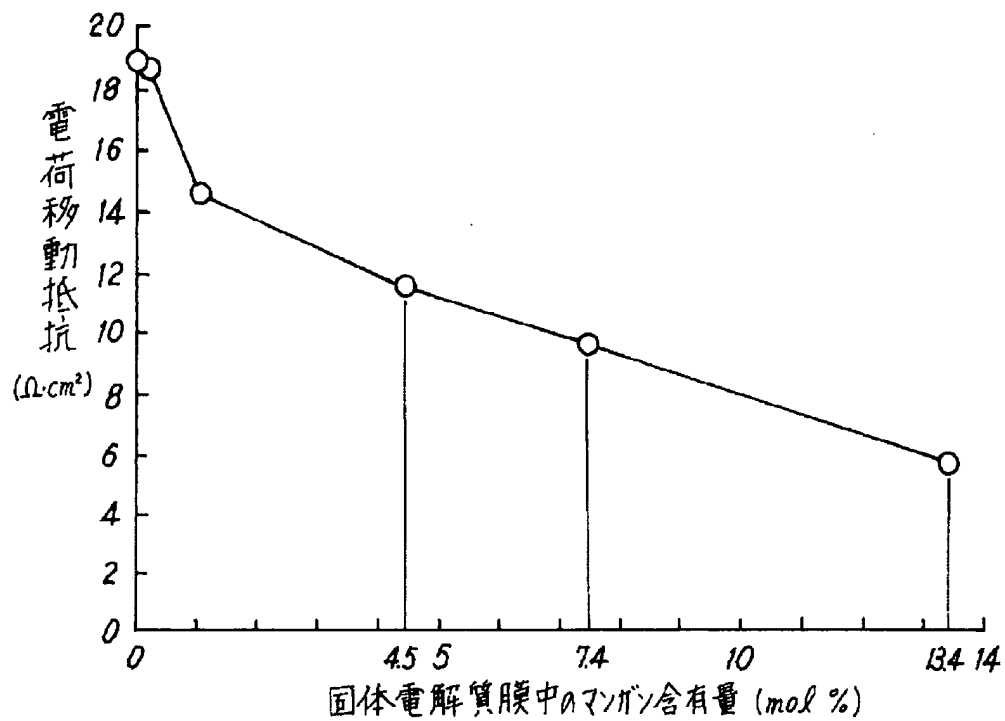
【図1】



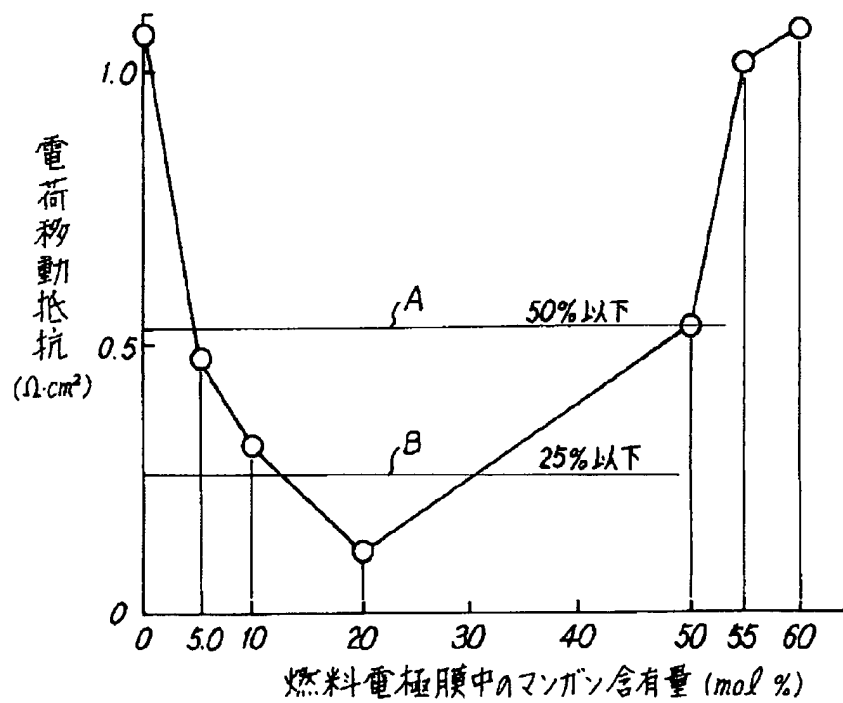
【図3】



【図2】



【図4】



JP1993190183A

1993-7-30

Bibliographic Fields

Document Identity

(19)【発行国】

日本国特許庁 (JP)

(12)【公報種別】

公開特許公報 (A)

(11)【公開番号】

特開平5-190183

(43)【公開日】

平成5年(1993)7月30日

(19) [Publication Office]

Japan Patent Office (JP)

(12) [Kind of Document]

Unexamined Patent Publication (A)

(11) [Publication Number of Unexamined Application]

Japan Unexamined Patent Publication Hei 5 - 190183

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

1993 (1993) July 30 days

Public Availability

(43)【公開日】

平成5年(1993)7月30日

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

1993 (1993) July 30 days

Technical

(54)【発明の名称】

固体電解質型燃料電池

(51)【国際特許分類第5版】

H01M 8/02 E 9062-4K

4/86 T

8/12 9062-4K

【請求項の数】

3

【全頁数】

5

(54) [Title of Invention]

SOLID ELECTROLYTE FUEL CELL

(51) [International Patent Classification, 5th Edition]

H01M 8/02 E 906 2- 4K

4/86 T

8/129062 - 4 K

[Number of Claims]

3

[Number of Pages in Document]

5

Filing

【審査請求】

未請求

(21)【出願番号】

特願平4-3883

(22)【出願日】

平成4年(1992)1月13日

[Request for Examination]

Unrequested

(21) [Application Number]

Japan Patent Application Hei 4 - 3883

(22) [Application Date]

1992 (1992) January 13 days

Parties

Applicants

(71)【出願人】

【識別番号】

(71) [Applicant]

[Identification Number]

JP1993190183A

1993-7-30

000004064

【氏名又は名称】

日本碍子株式会社

【住所又は居所】

愛知県名古屋瑞穂区須田町2番56号

Inventors

(72)【発明者】

【氏名】

川崎 真司

【住所又は居所】

愛知県名古屋瑞穂区竹田町2丁目15番地

(72)【発明者】

【氏名】

吉岡 克己

【住所又は居所】

愛知県名古屋瑞穂区竹田町3丁目9番地 竹田北社宅43号室

Agents

(74)【代理人】

【弁理士】

【氏名又は名称】

杉村 暁秀（外5名）

Abstract

(57)【要約】

【目的】

固体電解質型燃料電池において、比較的低コストな方法で、燃料電極の活性化分極、電荷移動抵抗を減らし、単電池の出力を向上させることである。

【構成】

燃料電極と固体電解質と気相とからなる三相界面の一部にマンガンが存在させる。

このマンガン元素が、電気化学反応域での反応に関与し、燃料電極の活性化分極を著しく減少させる。

000004064

[Name]

NGK INSULATORS LTD. (DB 69-055-9968)

[Address]

Aichi Prefecture Nagoya City Mizuho-ku Suda-cho 2-56

(72) [Inventor]

[Name]

Kawasaki Shinji

[Address]

Aichi Prefecture Nagoya City Mizuho-ku Takeda town 2
-Chome 1 5

(72) [Inventor]

[Name]

Yoshioka Katsumi

[Address]

Aichi Prefecture Nagoya City Mizuho-ku Takeda town 3
-Chome 9 address Takeda north company housing 43 number
room

(74) [Attorney(s) Representing All Applicants]

[Patent Attorney]

[Name]

Sugimura Akihide (Outside 5 persons)

(57) [Abstract]

[Objective]

In solid electrolyte fuel cell, with inexpensive method, activation polarization、electric charge movement resistance of fuel electrode is decreased relatively, output of unit battery it is to improve.

[Constitution]

manganese it exists in portion of three-phase interface which consists of the fuel electrode and solid electrolyte and gas phase .

This manganese element, participates in reaction in electrochemical reaction limits, decreasesactivated polarization of fuel electrode considerably.

三相界面の一部にマンガンが存在させるには、固体電解質のうち燃料電極が設けられる側の面において、この範囲の全金属元素に対するモル比率が 1~15 mol% の割合でマンガンを含むさせる。

他の態様では、燃料電極中に、全金属元素に対するモル比率が 5~50 mol % の割合でマンガンを含むさせる。

Claims

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

固体電解質型燃料電池の燃料電極と固体電解質と気相とからなる三相界面の一部にマンガンが存在していることを特徴とする、固体電解質型燃料電池。

【請求項 2】

前記固体電解質のうち少なくとも前記燃料電極が設けられる側の面において、全金属元素に対するモル比率が 1~15 mol% の割合でマンガンが含まれている、請求項 1 記載の固体電解質型燃料電池。

【請求項 3】

前記燃料電極中に、全金属元素に対するモル比率が 5~50mol % の割合でマンガンが含まれている、請求項 1 記載の固体電解質型燃料電池。

Specification

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は、固体電解質型燃料電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

固体電解質型燃料電池(Solid Oxide Fuel Cell : SOFC)においては、燃料電極での分極による電圧損失が大きいため、燃料電極の活性を高めて分極を小さくすることが、SOFC の高出力化のために必要である。

このため、最近、燃料電極の活性化が、重要な課題として研究されている。

【0003】

mole ratio for total metal element of this range on surface sidewhere it exists, inside fuel electrode of solid electrolyte can provide manganese in portion of three-phase interface, contains manganese at ratio of 1 - 15 mol%.

With other embodiment, in fuel electrode, mole ratio for total metal element contains manganese at ratio of 5 - 50 mol %.

[Claim(s)]

[Claim 1]

manganese exists in fuel electrode of solid electrolyte fuel cell and portion of three-phase interface which consists of solid electrolyte and gas phase , it makes feature, solid electrolyte fuel cell.

[Claim 2]

solid electrolyte fuel cell. where mole ratio for total metal element on surface theside where among aforementioned solid electrolyte it can provide theaforementioned fuel electrode at least, manganese is contained at ratio of 1 -15 mol%, states in Claim 1

[Claim 3]

solid electrolyte fuel cell. where in aforementioned fuel electrode, mole ratio for total metal element manganese is contained at ratio of 5 - 50 mol %, states in the Claim 1

[Description of the Invention]

[0001]

[Field of Industrial Application]

this invention is something regarding solid electrolyte fuel cell.

[0002]

[Prior Art]

Regarding solid electrolyte fuel cell (Solid oxide Fuel Cell (0092 - 8674):SOFC), because voltage loss losing is large with polarization with fuel electrode, raising activity of fuel electrode, it makes polarization small , it is necessary because of trend to high output of SOFC.

Because of this, recently, activation of fuel electrode, is researched as important problem.

[0003]

現在、燃料電極材料としてニッケル-ジルコニアサーメットが一般的である。

この材料は、ニッケルを電子伝導体兼反応触媒とし、ジルコニア固体電解質と熱膨脹率を合わせるためにジルコニアを分散させたものである。

これに対し、より高活性な電極材料として、ルテニウムと、イットリア安定化ジルコニアとのサーメットが提案されている(1991 年、電気化学秋季大会講演要旨集、2G 27)。

また、ジルコニアの代りに PrOx 、 CeO_2 を用いたサーメットも提案されている(1991 年、電気化学秋季大会講演要旨集、2G 20)。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

しかし、ルテニウムは融点が約 2500 deg C と高く、ルテニウムジルコニアサーメットを製造するのに特殊な方法を必要とし、極めて生産性が悪く、実用性は乏しい。

また、プラセオジウム(Pr)、 CeO_2 、ルテニウム共に、非常に高価な希少金属でありコストが高く、大面積の燃料電極を製造する工業生産には向かない。

本発明の課題は、比較的低コストな方法で、燃料電極の活性化分極を減らし、SOFC 単電池の出力を向上させることである。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明は、固体電解質型燃料電池の燃料電極と固体電解質と気相とからなる三相界面の一部にマンガンが存在していることを特徴とする、固体電解質型燃料電池に係るものである。

【0006】

燃料電極と固体電解質と気相とからなる三相界面の一部にマンガンが存在させるには、二つの態様がある。

第一の態様では、固体電解質のうち燃料電極が設けられる側の面において、全金属元素に対するモル比率が 1~15 mol% の割合でマンガンを含むさせる。

この態様について、イットリア安定化ジルコニア(YSZ)から固体電解質を形成する場合を例にとつて説明する。

nickel- zirconia cermet is general presently, as fuel electrode material.

It is something which disperses zirconia in order this material designates nickel as electron conductor and reaction catalyst, to adjust zirconia solid electrolyte and thermal expansion ratio.

Vis-a-vis this, from as highly active electrode material, cermet of ruthenium and the yttria-stabilized zirconia is proposed, (1991, electrochemistry Fall meeting lecture gist collection, 2 G 27).

In addition, also cermet which uses PrOx , CeO_2 in place of zirconia is proposed, (1991, electrochemistry Fall meeting lecture gist collection, 2 G 20).

【0004】

[Problems to be Solved by the Invention]

But, ruthenium melting point approximately 2500 deg C is high special method, necessary in order to produce ruthenium zirconia cermet quite productivity is bad, the practicality is scanty.

In addition, it does not face to industrial manufacturing where praseodymium (Pr), both CeO_2 , ruthenium, very cost is high with expensive trace metal, produces fuel electrode of the large surface area.

problem of this invention, with inexpensive method, to decrease activated polarization of fuel electrode relatively, output of SOFC unit battery being to improve, it is

【0005】

[Means to Solve the Problems]

As for this invention, manganese exists in fuel electrode of solid electrolyte fuel cell and portion of three-phase interface which consists of solid electrolyte and gas phase, it is something which it makes feature, relates to solid electrolyte fuel cell.

【0006】

manganese it exists in portion of three-phase interface which consists of the fuel electrode and solid electrolyte and gas phase, there is a embodiment of two.

With embodiment of first, mole ratio for total metal element on the surface side where it can provide inside fuel electrode of solid electrolyte, contains manganese at ratio of 1 - 15 mol%.

Concerning this embodiment, case where solid electrolyte is formed from the yttria-stabilized zirconia (YSZ) is explained for example.

本態様においては、固体電解質のうち燃料電極が設けられる側の面から離れた場所では、マンガが含まれていてもよく、含まれていなくともよい。

また、YSZ を固体電解質材料として用いる場合は、上記した「燃料電極が設けられる面」の十分近傍において、 Y_2O_3 、 ZrO_2 及び Mn 化合物が互いに固溶する。

そして、イットリアのモル数とジルコニアのモル数とマンガンのモル数の合計を 100 としたとき、マンガンのモル数を 1~15 としなければならないのである。

[0007]

固体電解質のうち燃料電極が設けられる側の面の十分近傍において、マンガンを存在させるには、以下の製法例が考えられる。

(a) 例えばイットリア安定化ジルコニアによって、板状又は膜状の固体電解質を形成する。

次いで、イットリア安定化ジルコニア粉末と MnOx 粉末とを混合し、スラリーを造り、このスラリーを上記の固体電解質の表面に塗布し、焼成する。

[0008]

(b) 例えば、イットリア安定化ジルコニア粉末を成形してグリーンシートを造る。

次いで、イットリア安定化ジルコニア粉末と MnOx 粉末とを混合し、スラリーを造り、このスラリーを上記グリーンシートの表面に塗布し、共焼結する。

(c) 例えばイットリア安定化ジルコニア粉末と MnOx 粉末とを混合し、成形してグリーンシートを造り、焼成して板状の固体電解質を作製する。

または、例えばイットリア安定化ジルコニア粉末と MnOx 粉末とを混合してスラリーを造り、このスラリーを空気電極の表面に塗布し、焼成して膜状の固体電解質を作製する。

[0009]

本発明の第二の態様においては、燃料電極中に、全金属元素に対するモル比率が 5~50 mol% の割合でマンガンを含有させる。

このモル比率の算出法は、上記と同じである。

このような燃料電極を形成するには、例えば NiO 粉末とイットリア安定化ジルコニア粉末と

Regarding this embodiment, with site which leaves from surface the side where it can provide inside fuel electrode of solid electrolyte, manganese maybe included, not being included also, is good.

In addition, case it uses YSZ as solid electrolyte material, Y_2O_3 , ZrO_2 and the Mn compound solid solution do mutually in fully vicinity of "Surface where it can provide fuel electrode " which was inscribed.

When and, number of moles of yttria and number of moles of zirconia and designating total of number of moles of manganese as 100, number of moles of manganese must be designated as 1 - 15.

[0007]

It exists, production method example below can think of manganese in fully vicinity of the surface side where it can provide inside fuel electrode of solid electrolyte.

With (a) for example yttria-stabilized zirconia, solid electrolyte of sheet or film is formed.

Next, it mixes yttria-stabilized zirconia powder and Mn Ox powder, makes slurry, coating fabric does this slurry in surface of above-mentioned solid electrolyte, calcines.

[0008]

(b) for example yttria-stabilized zirconia powder forming, it makes greensheet.

Next, it mixes yttria-stabilized zirconia powder and Mn Ox powder, makes slurry, coating fabric does this slurry in surface of above-mentioned greensheet, also sinters.

It mixes (c) for example yttria-stabilized zirconia powder and Mn Ox powder, forms and makes greensheet, calcines and produces solid electrolyte of sheet.

Or, mixing for example yttria-stabilized zirconia powder and Mn Ox powder, it makes slurry, coating fabric does this slurry in surface of air electrode, calcines and produces solid electrolyte of film.

[0009]

Regarding second embodiment of this invention, in fuel electrode, mole ratio for the total metal element contains manganese at ratio of 5 - 50 mol%.

calculation method of this mole ratio is same as description above.

This kind of fuel electrode is formed, there is a method where it mixes the for example NiO powder and yttria-stabilized

MnOx 粉末とを混合し、スラリーを造り、このスラリーを固体電解質の表面に塗布し、焼成する方法がある。

【0010】

【作用】

本発明者は、燃料電極と固体電解質と気相とからなる三相界面の一部にマンガンが存在させると、燃料電極の活性化分極が著しく小さくなり、SOFC 単電池の出力が向上することを見出し、本発明を完成した。

しかも、本発明によれば、ルテニウムのような高融点金属を使用しないので、燃料電極を通常の方法で製造できるし、ルテニウム、プラセオジウムといった高コストの希少金属を用いる必要もない。

【0011】

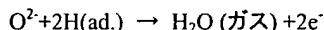
燃料電極と固体電解質と気相とからなる三相界面は、燃料電極の電気化学反応域である。

この領域にマンガンが存在することにより、活性化分極が小さくなる理由は、必ずしも明らかでない。

しかし、以下のように推測する。

まず、通常の電気化学的反応式を以下に示す。

【化 1】

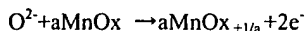


この反応では、金属に解離、吸着された水素と、固体電解質中を拡散してきた酸素イオンとが反応し、電子を放出する。

【0012】

これに対し、本発明では、電子伝導性を有する酸化マンガン(MnOx) と、固体電解質中を拡散してきた酸素イオンとが化合する。

【化 2】



次いで、気相中の水素によって、酸化マンガンが還元される。

【化 3】

aMnOx+l	a		H2 (ガ	ス)	→aMnOx		H2O (ガ	ス)
a Mn Ox+l	a		H2	Moth	ス)	*a Mn Ox		H2O	Moth	ス)

zirconia powder and Mn Ox powder, makes slurry, coating fabric does this slurry in surface of solid electrolyte, calcines.

【0010】

[Working Principle]

As for this inventor, when manganese it exists in portion of three-phase interface which consists of fuel electrode and solid electrolyte and gas phase, activated polarization of fuel electrode small becomes considerable, output of SOFC unit battery improves to discover, this invention was completed.

Furthermore, according to this invention, because high melting point metal like ruthenium is not used, it is not necessary to use trace metal of high cost which can produce fuel electrode with conventional method and, such as ruthenium, praseodymium.

【0011】

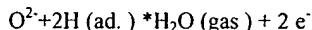
three-phase interface which consists of fuel electrode and solid electrolyte and gas phase is electrochemical reaction limits of fuel electrode.

Reason where activated polarization becomes small due to fact that manganese exists in this domain, is not clear always.

But, like below it presumes.

First, conventional electrochemical reaction system is shown below.

[Chemical Formula 1]

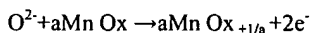


With this reaction, dissociated, are adsorbed oxygen ion which in the hydrogen and solid electrolyte which scattering is done reacts in metal, discharges electron.

【0012】

Vis-a-vis this, with this invention, manganese oxide which possesses electronic conductivity (Mn Ox) with, scattering is done oxygen ion which combines in solid electrolyte.

[Chemical Formula 2]



Next, with hydrogen in gas phase, manganese oxide is reduced.

[Chemical Formula 3]

て、電極反応の活性が高まっているものと推測される。

【0013】

固体電解質にマンガンを含む場合には、マンガンのモル比率を 1~15mol %としなければならない。

これが 1 mol%未満であると、燃料電極の活性を向上させる効果がさほど顕著ではない。

これが 15 mol%を超えると、マンガン成分が固体電解質中に固溶しにくくなり、マンガン相が粒界に析出する。

これは、固体電解質中の酸素イオン拡散を阻害する。

マンガンを含有させるべき固体電解質材料としては、アルカリ土類金属元素又は希土類金属元素を含むジルコニアが好適であり、特にイットリアで安定化したジルコニアを用いた場合が、本発明の効果が大きい。

【0014】

燃料電極中にマンガンを含有させる場合には、そのモル比率を 5~50 mol%とする。

この範囲からマンガンの含有比率が外れると、燃料電極の活性向上効果が急激に低下する。

【0015】

【実施例】

(実施例 1)

図 1 に示すようなハーフセルを作製し、燃料電極活性を測定する実験を行った。

まず、8mol % イットリア安定化ジルコニアの円盤状焼結体 1 を用意した(直径 14mm、厚さ 1mm)。

次いで、イットリア安定化ジルコニア粉末と Mn_3O_4 粉末とを、表 1 に示す割合で、自動乳鉢にて 2 時間混合した。

こうして得た原料粉末 100 重量部に対し、テレピン油 400 重量部を加え、更に自動乳鉢にて混合し、スクリーン印刷用ペーストを作製した。

【0016】

円盤状焼結体 1 の表面に、このスクリーン印刷用ペーストを直径 10mm の円形パターンでスクリーン印刷し、100 deg C にて 2 時間乾燥した

て Those where activity of electrode reaction has increased it is presumed.

【0013】

When manganese is contained in solid electrolyte, mole ratio of manganese must be designated as 1 - 15 mol %.

When this is under 1 mol%, activity of fuel electrode effect which improves is not particularly remarkable.

When this exceeds 15 mol%, manganese component solid solution becomes difficult to do in solid electrolyte, manganese phase precipitates to grain boundary.

oxygen ion scattering in solid electrolyte inhibition it does this.

zirconia which contains alkaline earth metal element or rare earth metal element as solid electrolyte material which should contain manganese, being ideal, when zirconia which is stabilized with especially yttria is used, effect of this invention is large.

【0014】

When manganese is contained in fuel electrode, mole ratio is designated as 5 - 50 mol%.

When content of manganese deviates from this range, activity improved effect of the fuel electrode decreases suddenly.

【0015】

[Working Example(s)]

(Working Example 1)

Kind of half cell which is shown in Figure 1 was produced, the experiment which measures fuel electrode activity was done.

First, disk shape sinter 1 of 8 mol % yttria-stabilized zirconia was prepared (diameter 14 mm, thickness 1 mm).

Next, at ratio which shows yttria-stabilized zirconia powder and Mn_3O_4 powder, in Table 1, 2 hours it mixed with automatic mortar.

In this way, furthermore it mixed with automatic mortar vis-a-vis starting powder 100 parts by weight which is acquired, including terpine oil 400 parts by weight, produced paste for the screen printing.

【0016】

In surface of disk shape sinter 1, screen printing it did paste for this screen printing with round pattern of diameter 10 mm, with 100 deg C 2 hours after drying, 2 hours it calcined with

後、大気中 1400 deg C にて 2 時間焼成した。

これにより、マンガン酸化物を含有する固体電解質膜 2 が形成された。

この固体電解質膜 2 の断面を走査型電子顕微鏡によって観察したところ、固体電解質膜 2 はほぼ緻密に焼結し、円板状焼結体 1 と一体化していた。

固体電解質膜 2 の厚さは約 20 μ m であった。

なお、固体電解質膜 2 内において、マンガンはマンガン酸化物の形で存在している。

しかし、マンガンは多種類の酸化数を有しているし、酸素含有量は精密に測定できないので、マンガン元素のモル比率を測定する。

【0017】

次いで、固体電解質膜 2 の表面に白金ペーストを直径 6mm の円形パターンでスクリーン印刷し、また円盤状焼結体 1 の表面に白金ペーストを直径 6mm の円形パターンでスクリーン印刷した。

更に、円盤状焼結体 1 の側周面に直径 0.3mm の白金線 4 を巻き付け、白金ペーストを塗布した。

ハーフセル全体を大気中 1000 deg C にて 1 時間焼き付け、燃料電極 3A、対極 3B を形成し、かつ参照極としての白金線 4 を固定した。

【0018】

【表 1】

元素	組 成 例					
Zr (mol%)	85.4	85.2	84.5	81.6	79.0	73.9
Y (mol%)	14.6	14.6	14.5	14.0	13.6	12.7
Mn (mol%)	0.0	0.2	1.0	4.4	7.4	13.4

【0019】

以下のようにして作製したハーフセルに対し、室温で加湿した水素を燃料ガスとして流し、酸素を酸化ガスとして流し、1000 deg C に昇温して発電させた。

昇温から 4 時間後に、交流インピーダンス法によって、燃料電極の電荷移動抵抗を測定し、燃

1400 deg C in atmosphere.

Because of this, solid electrolyte film 2 which contains manganese oxide was formed.

When cross section of this solid electrolyte film 2 is observed with scanning electron microscope, you sintered solid electrolyte film 2 almost in dense, unified also disk sinter 1.

thickness of solid electrolyte film 2 was approximately 20 μ m.

Furthermore, manganese exists in form of manganese oxide in inside the solid electrolyte film 2.

But, manganese has had oxidation number of multiple kinds because and, it cannot measure oxygen content in precision, mole ratio of manganese element is measured.

[0017]

Next, in surface of solid electrolyte film 2 platinum paste screen printing was done with the round pattern of diameter 6 mm, in addition in surface of disk shape sinter 1 platinum paste screen printing was done with round pattern of diameter 6 mm.

Furthermore, platinum wire 4 of diameter 0.3 mm was wound around sidewall surface of the disk shape sinter 1, platinum paste coating fabric was done.

half cell entirety 1 hour was baked with 1000 deg C in atmosphere, fuel electrode 3A, counter electrode 3B was formed, platinum wire 4 at same time as reference electrode was locked.

[0018]

[Table 1]

[0019]

It let flow hydrogen which humidifies with room temperature vis-a-vis the half cell which it produces like below, it let flow oxygen as the fuel gas, temperature rise did in 1000 deg C and generated electricity as the oxidizing gas.

With alternating current impedance method, electric charge movement resistance of fuel electrode was measured from the

料電極の活性を評価した。

ただし、燃料電極での反応は、電荷移動速度で律速されるものと考え、コールコールプロットの円弧の弦をもって電荷移動抵抗とした。

この測定結果を図 2 に示す。

図 2 から解るように、燃料電極 3A と接する固体電解質膜 2 中にマンガ酸化物が存在すると、電荷移動抵抗が著しく下がり、電極反応の活性が上がっている。

特にマンガ含有量が 1 mol% 以上、更には 5 mol% 以上で、電荷移動抵抗の減少が著しい。

【0020】

(実施例 2)

図 3 に示すようなハーフセルを作製し、燃料電極の活性を測定した。

まず、実施例 1 に示したものと同一、8 mol% イットリア安定化ジルコニアからなる円盤状焼結体 1 を用意した(直径 14 mm、厚さ 1 mm)。

また、燃料電極材料として、8 mol% イットリア安定化ジルコニア粉末、 Mn_2O_3 粉末、 NiO 粉末を用意した。

これらの粉末を表 2 に示した組成で調合し、自動乳鉢にて 2 時間混合した。

こうして得た混合粉末をアルミナ製の坩堝に入れ、大気中 1100 deg C にて 10 時間仮焼した。

【0021】

仮焼後の原料を自動乳鉢に入れて 2 時間粉砕し、こうして得た原料粉末 100 重量部に対し、テレピン油を 350 重量部と、有機バインダーとしてのエチルセルロースを 2 重量部とを加え、乳鉢内で混合し、スクリーン印刷用ペーストを作製した。

【0022】

固体電解質である 8 mol% イットリア安定化ジルコニアからなる円盤状焼結体 1 の表面に、各組成のスクリーン印刷ペーストを直径 6mm の円形パターンにスクリーン印刷し、100 deg C にて 2 時間乾燥し、大気中 1350 deg C にて 2 時間焼成し、燃料電極膜 5 を形成した。

次いで、円盤状焼結体 1 のもう一方の表面に白金ペーストを直径 6mm の円形パターンでスクリ

temperature rise 4 hours later, activity of fuel electrode evaluation was done.

However, as for reaction with fuel electrode, you thought thing which rate determination is done at electric charge movement speed, you made electric charge movement resistance with the crescent of circular arc of Cole-Cole plot.

This measurement result is shown in Figure 2.

As understood from Figure 2, when manganese oxide exists in solid electrolyte film 2 which touches with fuel electrode 3A, electric charge movement resistance goes down considerably, the activity of electrode reaction has risen.

Especially manganese content 1 mol % or more, furthermore with 5 mol % or more, decrease of electric charge movement resistance is considerable.

【0020】

(Working Example 2)

Kind of half cell which is shown in Figure 3 was produced, activity of fuel electrode was measured.

First, same as those which are shown in Working Example 1, disk shape sinter 1 which consists of 8 mol% yttria-stabilized zirconia was prepared (diameter 14 mm, thickness 1 mm).

In addition, 8 mol% yttria-stabilized zirconia powder, Mn_2O_3 powder, NiO powder were prepared as fuel electrode material.

It compounded with composition which shows these powder in Table 2, 2 hours mixed with automatic mortar.

In this way, you inserted mixed powder which is acquired in alumina crucible, 10 hours calcining did with 1,100 deg C in atmosphere.

【0021】

Inserting starting material after calcining in automatic mortar, 2 hours it pulverized, in this way and it mixed ethyl cellulose vis-a-vis starting powder 100 parts by weight which is acquired, terpentine oil as 350 parts by weight and organic binder inside the mortar including 2 parts by weight, produced paste for screen printing.

【0022】

In surface of disk shape sinter 1 which consists of 8 mol% yttria-stabilized zirconia which are a solid electrolyte, screen printing it did screen printing paste of each composition in round pattern of the diameter 6 mm, 2 hours dried with 100 deg C, 2 hours calcined with 1350 deg C in atmosphere, formed fuel electrode film 5.

Next, in surface of another of disk shape sinter 1 platinum paste screen printing was done with round pattern of diameter

ー印刷した。

更に、円盤状焼結体 1 の側周面に直径 0.3mm の白金線 4 を巻き付け、白金ペーストを塗布した。

ハーフセル全体を大気中 1000 deg C にて 1 時間焼き付け、対極 3B を形成し、かつ参照極としての白金線 4 を固定した。

[0023]

【表 2】

元素	組 成 例						
Zr (mol%)	15.1	14.3	13.6	12.1	7.6	6.8	6.0
Y (mol%)	2.6	2.5	2.3	2.1	1.3	1.2	1.0
Ni (mol%)	82.3	78.2	74.1	65.8	41.1	37.0	33.0
Mn (mol%)	0.0	5.0	10.0	20.0	50.0	55.0	60.0

[0024]

以上のように作製したハーフセルを、実施例 1 と同様にして発電させ、かつ交流インピーダンス法によって、実施例 1 と同様にして燃料電極の電荷移動抵抗を測定し、燃料電極の活性を評価した。

この測定効果を図 4 のグラフに示す。

[0025]

図 4 の結果から、燃料電極内にマンガンの存在させることによって、電極反応活性が著しく減少していることが解る。

また全金属元素に対するマンガンのモル比率を 5~50 mol% とすると、電荷移動抵抗が特に下がることが解る。

このモル比率は、10~30 mol% とすると、一層好ましい。

なお、図 4 において、マンガンの含有量が 0% のときの電荷移動抵抗の大きさを 100 % に換算したとき、線 A が 50% の水準を示し、線 B が 25% の水準を示す。

また、実施例 1,2 の実験結果を総合すれば、マンガンの存在は、電極反応が起る、燃料電極と固体電解質と気相との三相界面で作用していることが解る。

6 mm.

Furthermore, platinum wire 4 of diameter 0.3 mm was wound around sidewall surface of the disk shape sinter 1, platinum paste coating fabric was done.

half cell entirety 1 hour was baked with 1000 deg C in atmosphere, counter electrode 3B was formed, platinum wire 4 at same time as reference electrode was locked.

[0023]

[Table 2]

[0024]

Like above generating electricity half cell which is produced, to similar to Working Example 1, at same time with alternating current impedance method, it measured the electric charge movement resistance of fuel electrode to similar to Working Example 1, evaluation did activity of fuel electrode.

This measurement effect is shown in graph of Figure 4.

[0025]

From result of Figure 4, electrode reaction activity has decreased manganese oxide considerably inside fuel electrode it exists with, understands.

In addition when mole ratio of manganese for total metal element is designated as 5 - 50 mol%, electric charge movement resistance especially goes down, understands.

This mole ratio, when it makes 10 - 30 mol%, is more desirable.

Furthermore, when manganese content is 0% in Figure 4, when converting the size of electric charge movement resistance to 100%, line A shows 50% level, the line B shows 25% level.

In addition, if experimental result of Working Example 1,2 is synthesized, as for the manganese oxide, electrode reaction happens, it operates of fuel electrode and with three-phase interface of solid electrolyte and gas phase, understands.

preferred ranges?

【0026】

【発明の効果】

以上述べたように、本発明によれば、燃料電極と固体電解質と気相とからなる三相界面の一部にマンガンが存在させているので、このマンガンが電極反応に関与し、燃料電極の活性分極が著しく小さくなり、SOFC 単電池の出力が向上する。

しかも、マンガンはルテニウムのような高融点金属ではないので、燃料電極製造上の困難はないし、コストも低い。

従って、本発明は、産業上極めて有益である。

【図面の簡単な説明】

【図1】

燃料電極の電荷移動抵抗を測定するのに用いたハーフセルの正面図である。

【図2】

固体電解質膜 2 中のマンガン含有量と電荷移動抵抗との関係を示すグラフである。

【図3】

燃料電極の電荷移動抵抗を測定するのに用いたハーフセルの正面図である。

【図4】

燃料電極膜 5 中のマンガン含有量と電荷移動抵抗との関係を示すグラフである。

【符号の説明】

1

8mol % イットリア安定化ジルコニアからなる円盤状焼結体

2

マンガン酸化物を含む固体電解質膜

3A

燃料電極膜

3B

対極

4

参照極としての白金線

5

[0026]

[Effects of the Invention]

As above expressed, according to this invention, because manganese it exists in portion of three-phase interface which consists of fuel electrode and the solid electrolyte and gas phase, this manganese participates in electrode reaction, activity polarization of fuel electrode small becomes considerable, output of SOFC unit battery improves.

Furthermore, because manganese is not high melting point metal like ruthenium, there is not a difficulty on fuel electrode production and, also cost is low.

Therefore, this invention on industry quite is beneficial.

[Brief Explanation of the Drawing(s)]

[Figure 1]

It is a front view of half cell which is used in order to measure electric charge movement resistance of fuel electrode.

[Figure 2]

It is a graph which shows relationship between manganese content and electric charge movement resistance in solid electrolyte film 2.

[Figure 3]

It is a front view of half cell which is used in order to measure electric charge movement resistance of fuel electrode.

[Figure 4]

It is a graph which shows relationship between manganese content and electric charge movement resistance in fuel electrode film 5.

[Explanation of Symbols in Drawings]

1

disk shape sinter which consists of 8 mol % yttria-stabilized zirconia

2

solid electrolyte film which includes manganese oxide

3 A

fuel electrode film

3 B

counter electrode

4

platinum wire as reference electrode

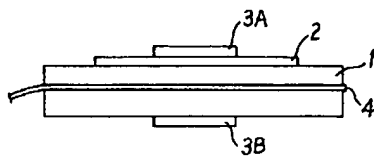
5

燃料電極膜

fuel electrode film

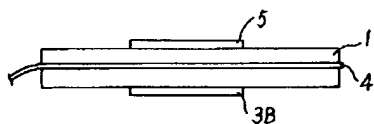
Drawings

【図1】



[Figure 1]

【図3】

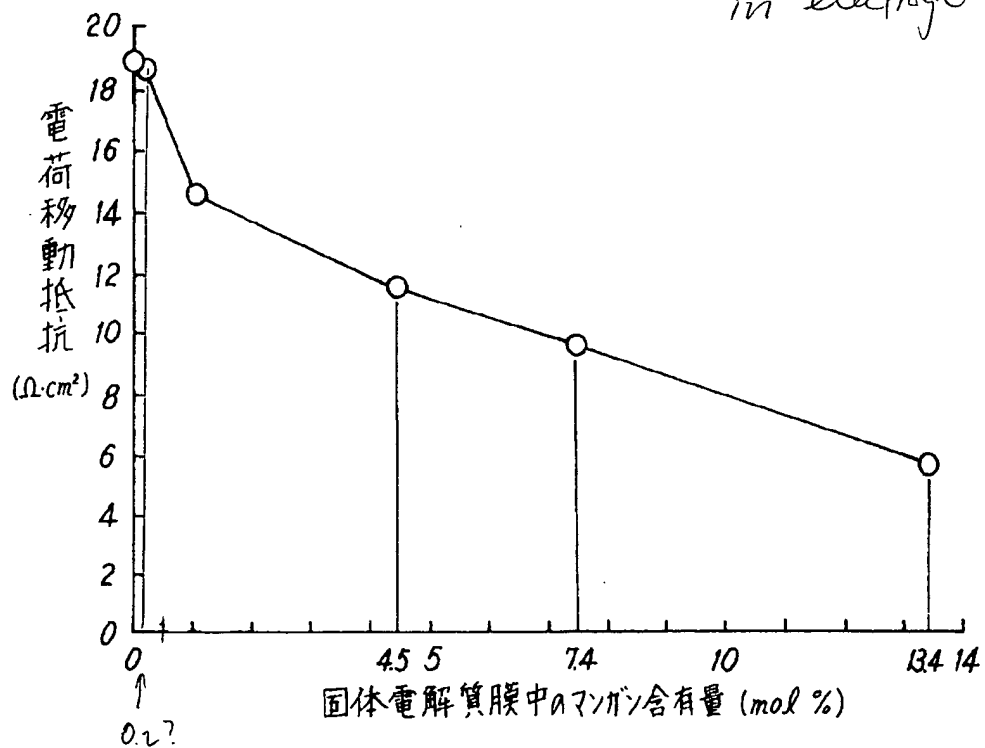


[Figure 3]

【図2】

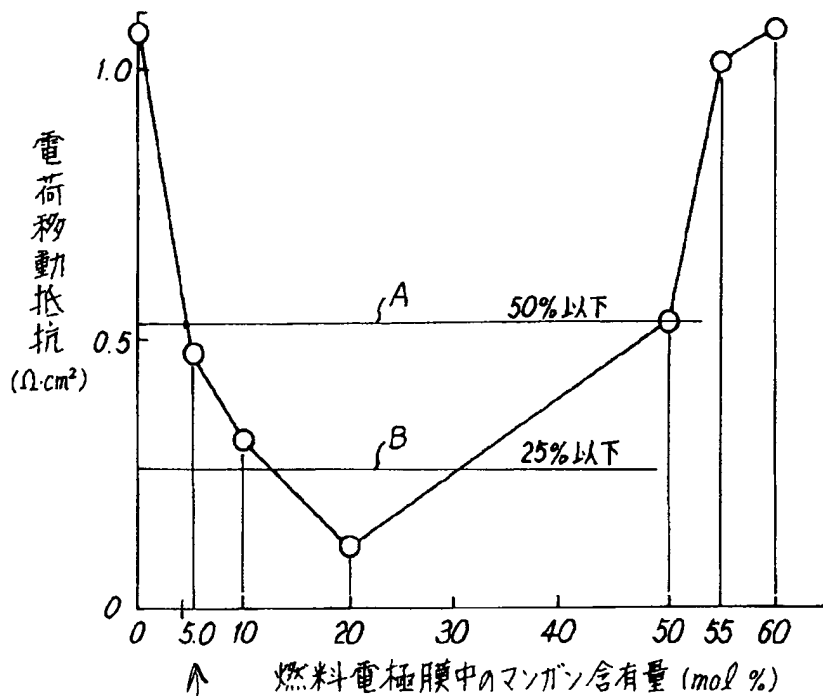
[Figure 2]

in example (419)



【図4】

[Figure 4]



↑ 1-4% still an improvement over 0%?

4% has about 50% of the resistance of 0%

PAJ

T1 - SOLID ELECTROLYTE TYPE FUEL CELL

AB - PURPOSE: To suppress the activation polarization of a fuel electrode in a solid electrolyte type fuel cell and the electric charge transfer resistance, and to improve the output of a single cell by a relatively inexpensive method.

- CONSTITUTION: Manganese is allowed to exist at a part of a three-phase interface consisting of a fuel electrode, solid electrolyte, and a gas phase. The Mn element acts in the reaction in an electrochemical reaction region, and drastically reduces the activation polarization of the fuel electrode. In order to allow Mn to exist in a part of the three-phase interface, Mn is contained in a molar ratio of 1-15mol% for all the metallic elements in this range, on the surface of the side where the fuel electrode is installed among the solid electrolyte. In other cases, Mn is contained in a molar ratio of 5-50mol% for all the metallic elements in the fuel electrode.

PN - JP5190183 A 19930730

PD - 1993-07-30

ABD - 19931109

ABV - 01/608

AP - JP19920003883 19920113

GR - E1457

PA - NGK INSULATORS LTD

IN - KAWASAKI SHINJI; others: 01

I - H01M8/02 ; H01M4/86 ; H01M8/12